

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-297757

(43)Date of publication of application : 26.10.2001

(51)Int.Cl.

H01M 4/38

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 2000-113912

(71)Applicant : SUMITOMO METAL IND LTD  
MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 14.04.2000

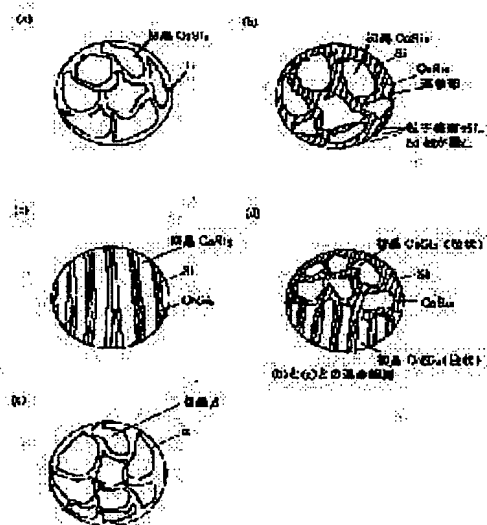
(72)Inventor : TAKESHITA YUKITERU  
NEGI NORIYUKI  
YAMAMOTO SUKEYOSHI  
OBIKA MOTOHARU  
YONEMURA MITSU HARU  
NITTA YOSHIAKI  
SHIMAMURA HARUNARI

## (54) NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL AND ITS MANUFACTURING METHOD

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a negative electrode material for lithium-ion secondary cell to be able to show 90% or more of the initial discharging capacity after 400 cycles, with a discharging capacity much higher and the cycle life remarkably more improved than a negative material made up of a conventional carbon material.

**SOLUTION:** A negative material is mainly provided with Li storage phase  $\alpha$  (e.g. Si phase) and an intermetallic compound between its element and another element b, or phase  $\beta$  made up of a solid solution. A hot solution of raw material selected so as  $\beta$  to become the first crystal when coagulation occurs and later  $\alpha$  and  $\beta$  are precipitated as a eutectic crystal, is quenched and coagulated by an atomized method, a roll quenching method or the like, which is a structure or a heat-treatment structure filling a gap of the first crystal of particulate and/or columnar of  $\beta$  with a laminated organization of  $\alpha$  and  $\beta$ .



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.08.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 10.08.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

is Page Blank (uspto)

JP-A-2001-297757

published on October 26, 2001

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-297757

(P2001-297757A)

(43) 公開日 平成13年10月26日 (2001. 10. 26)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
H 0 1 M 4/38		H 0 1 M 4/38	Z 5 H 0 2 9
4/02		4/02	D 5 H 0 5 0
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2000-113912(P2000-113912)	(71) 出願人	000002118 住友金属工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22) 出願日	平成12年4月14日(2000. 4. 14)	(71) 出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
		(72) 発明者	竹下 幸輝 兵庫県尼崎市扶桑町1番8号 住友金属工業株式会社エレクトロニクス技術研究所内
		(74) 代理人	100081352 弁理士 広瀬 章一

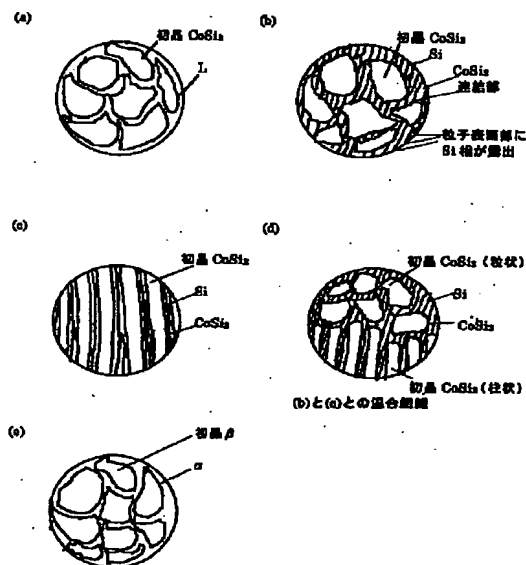
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池用負極材料およびその製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 従来の炭素材からなる負極材料より放電容量が非常に高く、サイクル寿命も著しく改善されて、400サイクル後に初期放電容量の90%以上を示すことができるリチウムイオン二次電池用負極材料を提供する。

【解決手段】 Li吸蔵相 $\alpha$  (例、Si相) と、この元素と他の元素bとの金属間化合物または固溶体となる相 $\beta$ とから主になる組織を持つ負極材料。凝固時に $\beta$ が初晶となり、その後で $\alpha$ と $\beta$ が共晶として析出するように組成を選択した原料の溶湯を、アトマイズ法、ロール急冷法等により急冷凝固して、 $\beta$ の粒状および/または柱状の初晶の隙間を $\alpha$ と $\beta$ の層状組織が埋めた組織またはその熱処理組織とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記組織を持つことを特徴とする非水電解質二次電池用負極材料：

- (A) (1) Liと可逆的な化合・解離が可能な1以上の元素で構成される1種以上の相の群 $\alpha$ と、  
 (2) 該 $\alpha$ を構成する1以上の元素aと周期表の2族元素、遷移元素、および13族～15族元素から選ばれたa以外の1以上の元素bとの金属間化合物もしくは固溶体、ならびに元素bの単体、から選ばれた1種以上の相の群 $\beta$ 、とから主になる組織であり；  
 (B)  $\beta$ の少なくとも一部は粒状組織もしくは柱状組織またはこれら両組織の混合組織を形成し；そして  
 (C) 上記 $\beta$ の少なくとも一部の周囲に、 $\alpha$ と $\beta$ とからなる層状組織、 $\alpha$ が微細な粒状である組織、または $\alpha$ からなる組織を有する。

【請求項2】 下記組織を持つことを特徴とする非水電解質二次電池用負極材料：

- (A) (1) Liと可逆的な化合・解離が可能な1以上の元素で構成される1種以上の相の群 $\alpha$ と、  
 (2) 該 $\alpha$ を構成する1以上の元素aと周期表の2族元素、遷移元素、および13族～15族元素から選ばれたa以外の1以上の元素bとの金属間化合物もしくは固溶体、ならびに元素bの単体、から選ばれた1種以上の相の群 $\beta$ 、とから主になる組織であり；  
 (B') 初晶として析出したのが $\beta$ に属する相の少なくとも一部であり；そして  
 (C') 残りの $\beta$ に属する相の一部または全部と $\alpha$ に属する相の一部または全部とが共晶組織もしくは該共晶組織に熱処理を施した組織を形成しているか、または $\alpha$ が $\beta$ の周囲で $\alpha$ のみからなる組織を形成している。

【請求項3】  $\alpha$ を構成する元素aがC、Si、Ge、Sn、Pb、Al、Pから選ばれた1種以上であり； $\beta$ を構成する元素bがBe、Mg、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、希土類元素、B、Al、P、C、Si、Ge、Sn、Pbから選ばれた1種以上である、請求項1または2に記載の非水電解質二次電池用負極材料。

【請求項4】 所定組成の熔融原料を凝固時の冷却速度が100℃/sec以上となる急冷凝固により凝固させる工程を含むことを特徴とする、請求項1～3のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用負極材料の製造方法。

【請求項5】 急冷凝固がアトマイズ法、回転電極法またはロール急冷法により行われる請求項4記載の方法。

【請求項6】 急冷凝固後に、該材料の固相線温度より100℃以上低い温度で熱処理を施す工程をさらに含む、請求項4または5記載の方法。

【請求項7】 請求項1～3のいずれか1項に記載の負極材料を含有する負極を備えたことを特徴とする、非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、Li等のアルカリ金属を多量かつ可逆的に吸蔵・放出することができる非水電解質二次電池用負極材料と、この負極材料の製造方法に関する。非水電解質二次電池は、支持電解質を有機溶媒に溶解した非水電解質を用いた電池と、高分子電解質やゲル電解質等の非水電解質を用いた電池とを包含する。

【0002】

【従来の技術】携帯可能な小型の電気・電子機器の普及と性能向上に伴い、リチウムイオン二次電池で代表される非水電解質二次電池の生産量は大きく伸びており、その容量やサイクル寿命の向上が引き続き求められている。

【0003】現在の一般的な非水電解質二次電池では、負極材料として主に炭素材が使用されている。しかし、炭素材からなる負極では、LiC<sub>6</sub>の組成までしかLiを吸蔵できないため、容量の理論的最大値は372 mAh/gと、金属リチウムの場合の約1/10に過ぎず、容量の向上に限界がある。

【0004】負極材料として当初使用された金属リチウムは、高容量を得ることができるものの、電池の充電・放電を繰り返すとデンドライトが析出して短絡が発生するため、充電・放電のサイクル寿命が短く、実用的ではなかった。

【0005】高容量化を図るため、金属間化合物の形成を利用してLiを可逆的に吸蔵・放出することができる、Alといった元素を負極材料に用いる提案もあったが、吸蔵・放出に伴う体積変化により割れが生じ、微粉化する。そのため、この負極材料を用いた二次電池は、充電・放電のサイクルが進むと急激に容量が低下し、サイクル寿命が短いものになる。

【0006】この体積変化による負極材料の微粉化を防止するための対策として、負極材料のAlにLi、Si、B等を添加してAl材の格子定数を予め大きくすることが提案されている（特開平3-280363号公報）。しかし、効果が不十分で、サイクル寿命を十分に向上させることができない。

【0007】また、珪化物や他の金属間化合物の格子間にLiを吸蔵・放出される提案もなされているが（特開平7-240201号、同9-63651号各公報等）、何れも特にサイクル寿命については大きな効果があるものではなかった。

【0008】特開平10-294112号公報には、急冷凝固によりSi結晶を好ましくは樹枝状に微細に析出させた特定組成の金属珪化物が、高い放電容量を持つリチウム二次電池の負極材料となることが提案されている。しかし、この公報でも、サイクル寿命については全く言及していない。実施例でも1サイクル目の放電容量しか測定しておらず、サイクル寿命を評価する試験は行っていない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、Liを吸蔵・放出する量が大きく、従って非水電解質二次電池の負極材料として用いた場合の充電・放電容量が大きく、しかも充電・放電を繰り返すことによる容量低下が少なく、サイクル寿命にも非常に優れている、非水電解質二次電池用負極材料とその製造方法を提供することを目的とする。

【0010】本発明の別の目的は、この負極材料からなる負極を備えた非水電解質二次電池が最もよく性能を発揮するような組織を持つ負極材料と、そのような組織を持つ負極材料の製造方法を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】シリコン(Si)は、Liと化合・解離することによりLiを吸蔵・放出することができる。Siを非水電解質二次電池の負極材料に用いた場合の材料自体の充電・放電容量は、理論的には4200 mAh/q (9800 mAh/cc : 比重2.33) と大きい。この理論的最大容量は、現在実用化されている炭素材の理論的最大容量の372 mAh/q (844mAh/cc : 比重2.27として) より遙かに大きく、金属リチウムの理論的最大容量3900 mAh/q (2100 mAh/cc : 比重0.53) と比較しても、電池の小型化という観点から重要な単位体積あたりの放電容量は遙かに大きい。従って、Siは高容量の負極材料となりうる。

【0012】しかし、Siからなる負極材料は、Alの場合と同様に、Liの吸蔵・放出に伴う体積変化による割れで微粉化し易いので、充電・放電サイクルに伴う容量の低下が甚だしく、サイクル寿命が短い(例えば、400 サイクル後の容量維持率は5%程度)。そのため、Siを負極材料にする試みはこれまであまり検討されてこなかった。

【0013】本発明者らは、Siからなる負極材料の持つ高い理論容量という特性に着目し、そのサイクル寿命を向上させるべく検討を重ねた結果、Si相に接して、Liの吸蔵能力がないか小さい他の相を配置し、この他の相によりLiの吸蔵・放出に伴うSi相の体積変化を拘束すると、Siの割れおよび微粉化が防止され、サイクル寿命が向上することを見出した。さらに、Siが孤立した粒状に析出する傾向がある初晶とはならないように組成を選択すると、サイクル寿命がさらに向上することも見出した。

【0014】上記の効果は、Li吸蔵物質がSiである場合に限定されるものではなく、Siと同様にLiと可逆的に化合・解離することでLiの可逆的な吸蔵・放出が可能なあらゆる材料に対しても有効である。

【0015】1側面において、本発明の非水電解質二次電池負極材料は下記組織を持つことを特徴とする：

(A) (1) Liと可逆的な化合・解離が可能な1以上の元素で構成される1種以上の相の群 $\alpha$ と、(2) 該 $\alpha$ を構成する1以上の元素aと周期表の2族元素、遷移元素、およ

(3)

特開2001-297757

び13族～15族元素から選ばれたa以外の1以上の元素bとの金属間化合物もしくは固溶体、ならびに元素bの単体、から選ばれた1種以上の相の群 $\beta$ 、とから主になる組織であり；

(B)  $\beta$ の少なくとも一部は粒状組織もしくは柱状組織またはこれら両組織の混合組織を形成し；そして

(C) 上記 $\beta$ の少なくとも一部の周囲に、 $\alpha$ と $\beta$ とからなる層状組織、 $\alpha$ が微細な粒状である組織、または $\alpha$ からなる組織を有する。

10 【0016】別の側面において、本発明の非水電解質二次電池負極材料は下記組織を持つことを特徴とする：

(A) (1) Liと可逆的な化合・解離が可能な1以上の元素で構成される1種以上の相の群 $\alpha$ と、(2) 該 $\alpha$ を構成する1以上の元素aと周期表の2族元素、遷移元素、および13族～15族元素から選ばれたa以外の1以上の元素bとの金属間化合物もしくは固溶体、ならびに元素bの単体、から選ばれた1種以上の相の群 $\beta$ 、とから主になる組織であり；

20 (B') 初晶として析出したのが $\beta$ に属する相の一部であり；そして

(C') 残りの $\beta$ に属する相の一部または全部と $\alpha$ に属する相の一部または全部とが共晶組織または該共晶組織に熱処理を施した組織を形成している。

【0017】 $\alpha$ を構成する元素aはC、Si、Ge、Sn、Pb、Al、Pから選ばれた1種以上の元素； $\beta$ を構成する元素bはBe、Mg、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、希土類元素、B、Al、P、C、Si、Ge、Sn、Pbから選ばれた1種以上の元素とすることができる。

30 【0018】本発明の上述した二次電池用負極材料は、所定組成の熔融原料を凝固時の冷却速度が100 °C/sec以上となる急凝固により凝固させる工程を含むことを特徴とする方法により製造することができる。急凝固は、好ましくはアトマイズ法、回転電極法またはロール急冷法により行う。急凝固後に、急冷歪みを除去する目的で、該材料の固相線温度より100 °C以上低い温度で熱処理を施すことができる。

【0019】本発明により、上記負極材料を含有する負極を備えたことを特徴とする非水電解質二次電池も提供される。前述した特開平10-294112号公報に提案された金属珪化物は、急凝固法により製造すると説明されているが、Siは微細な樹枝状で析出しているもので、その化学組成からSi結晶が初晶であると考えられ、本発明における組織とは異なるものである。

【0020】

【発明の実施の形態】以下に、本発明に係る負極材料とその製造方法について詳述する。なお、以下の説明において、材料組成に関する%は、特に指定のない限り質量%である。以下では、代表的な非水電解質二次電池であるリチウム(イオン)二次電池を例にとって説明するが、本発明は他の非水電解質二次電池にも適用できる。

50

【0021】本発明の非水電解質二次電池用負極材料は下記の組織を有する：

(A) (1) Liと可逆的な化合・解離が可能な1以上の元素で構成される1種以上の相の群 $\alpha$ と、(2) 該 $\alpha$ を構成する1以上の元素aと周期表の2族(=IIA族)元素、遷移元素、13族(=IIIB族)元素、14族(=IVB族)元素および14族(=VB族)元素から選ばれたa以外の1以上の元素bとの金属間化合物もしくは固溶体、ならびに元素bの単体、から選ばれた1種以上の相の群 $\beta$ 、とから主になり、

(B)  $\beta$ の少なくとも一部は粒状組織もしくは柱状組織またはこれら両組織の混合組織を形成し；そして

(C) 上記 $\beta$ の少なくとも一部の周囲に、 $\alpha$ と $\beta$ とからなる層状組織、 $\alpha$ が微細な粒状である組織、または $\alpha$ からなる組織を有する。

【0022】負極材料の状態図が判明している場合、上記(B)、(C)を満たす負極材料は、

(B')初晶として析出したのが $\beta$ に属する相の少なくとも一部であり；そして

(C')残りの $\beta$ に属する相の一部または全部と $\alpha$ に属する相の一部または全部とが共晶組織もしくは該共晶組織に熱処理を施した組織を形成しているか、または $\alpha$ が $\beta$ の周囲で $\alpha$ のみからなる組織を形成している、組成で得ることができる。

【0023】 $\alpha$ に属する相の代表例はSiであるので、以下では $\alpha$ を「Si相」で代表させて説明することがある。本発明の負極材料は一般に粉末状であり、各負極材料の粒子中に $\alpha$ に属する相と $\beta$ に属する相がそれぞれ一種類以上存在する。

【0024】この負極材料は、主に $\alpha$ がLiと可逆的に化合・解離することによるLiの可逆的な吸蔵・放出により負極として機能する。 $\alpha$ を構成する元素として、Siで代表されるLiの吸蔵容量の高い元素を選択することにより、従来の炭素材に比べて著しく高い放電容量を示す負極を作製することができる。

【0025】しかし、従来技術に説明したように、SiやAlといったLiの吸蔵容量が高い元素をそのまま負極材料に用いると、Liの吸蔵・放出時の体積変化が大きくなるため、体積変化による割れと微粉化によってサイクル寿命が悪化し、実用電池にならなかった。

【0026】本発明では、 $\alpha$  (例、Si相) 以外に、 $\alpha$ を構成する1以上の元素a (例、Si)と他の元素bとの金属間化合物か、固溶体、または元素bの単体からなる相 $\beta$ を共存させた組織とする。この $\beta$ は、Liの吸蔵能力がないか、あっても小さいので、 $\alpha$ がLiを吸蔵・放出する際の体積変化が小さくなるように $\alpha$ を拘束して、 $\alpha$ の割れや微粉化による電極からの合金の脱落や電極の導電性の低下が原因となるサイクル寿命の低下を抑制することができる。

【0027】 $\beta$ の少なくとも一部は、粒状組織もしくは

10

柱状組織またはこれら両組織の混合組織を形成する。このような $\beta$ の組織は、 $\beta$ が初晶として析出することにより得られる。この粒状および／または柱状の $\beta$ の少なくとも一部の周囲に、 $\alpha$ と $\beta$ とからなる層状組織、 $\alpha$ が微細な粒状である組織(この組織は前記層状組織に由来しても、由来しなくてもよい)、または $\alpha$ のみからなる組織が共存する。本発明の範囲の合金系では、 $\alpha$ と $\beta$ との共晶は一般に層状組織になり、冷却速度が大きいほど層の厚みが小さくなる。従って、初晶として $\beta$ が析出した後に、 $\alpha$ と $\beta$ の共晶が析出すると、粒状および／または柱状の $\beta$ の周囲に $\alpha$ ／ $\beta$ の層状組織を有する本発明の負極材料が得られる。

【0028】このような組織とすることにより、Liが到達しにくい粒子内部で孤立している $\alpha$ を皆無または可及的に少なくすることができ、かつ $\alpha$ の少なくとも一部は負極材料の粒子表面に露出するようになる。そのため、Liが $\beta$ を通らずに直接粒子表面に露出した $\alpha$ に吸蔵されるため、Liの吸蔵・放出が円滑に進行し、 $\alpha$ の存在による容量増大を十分に果たすことができる。

20

【0029】層状組織に由来する組織とは、例えば、層状組織から熱処理により生成した組織を意味する。 $\alpha$ と $\beta$ とからなる層状組織に熱処理を施すと、層状組織を構成する $\alpha$ の層が切れ、 $\alpha$ が微細に粒状化した組織( $\alpha$ が微細な粒状である組織)に変化する。さらに熱処理を続けると、微細な粒状組織は粗大な粒状組織に成長する。本発明では、熱処理した負極材料については、粒状組織が粗大化する前の、 $\alpha$ が微細な粒状組織にとどまった状態までとする。粒状化する前の $\alpha$ が部分的に切れた層状組織は、層状組織に含めることとする。

30

【0030】本発明において、 $\alpha$ が微細な粒状である組織とは、具体的には、組織観察した時の $\alpha$ の平均短軸粒径が5  $\mu\text{m}$ 以下のものを意味する。 $\alpha$ の平均短軸粒径が5  $\mu\text{m}$ 以下であると、サイクル寿命に優れた負極材料になり、これを非水電解質二次電池の負極に用いると、サイクル寿命の優れた電池となる。 $\alpha$ の平均短軸粒径が5  $\mu\text{m}$ より大きくなると、サイクル寿命の延長が不十分となることがある。

40

【0031】 $\alpha$ の平均短軸粒径は、組織をSEMで観察し、不作為に選んだ $\alpha$ に属する10個の相の短軸粒径を測定し、算術平均して求めた値である。 $\alpha$ と $\beta$ が層状組織を形成している場合、 $\alpha$ の平均短軸粒径は、不作為に選んだ10点の位置での $\alpha$ に属する層の厚み(幅)の算術平均とする。

【0032】 $\alpha$ の平均短軸粒径が5  $\mu\text{m}$ 以下と微細である場合にサイクル寿命の改善効果が得られる理由は明確ではないが、次のように推測される。 $\alpha$ が微細であると、周囲の $\beta$ による拘束が効果的に機能し、またそのような場合は一般に $\beta$ も短軸粒径が5  $\mu\text{m}$ 以下の微細なものになるので、 $\alpha$ の粒間距離が短くなり、周囲の $\beta$ を介して $\alpha$ 間でLiをやりとりしても、Li通過に伴って $\beta$ に発

50

生する応力は狭い範囲にしか及ばず、 $\beta$ が割れて拘束力が弱まることによるサイクル寿命の低下には至らない。

【0033】本発明者らの実験では、 $\alpha$ の短軸粒径が5  $\mu\text{m}$ 以下の組織を有する $\alpha/\beta$ の共晶組織は、 $\beta$ による体積変化の拘束はなお有効でありながら、 $\beta$ がLi通過の障害とはならないため、Liの移動に関しては恰も全体が $\alpha$ である組織とみなすことができ、Liの通過に起因する割れが発生しにくいという結果を得ている。共晶組織を熱処理して $\alpha$ が成長しても、 $\alpha$ がなお微細な範囲（即ち、平均短軸粒径が5  $\mu\text{m}$ 以下）にとどまれば、全体が $\alpha$ であるのと実質的に同じである。従って、表面に $\alpha$ が露出しているのと同じであって、Liが $\alpha$ に直接侵入でき、またLiが $\beta$ を通過しても $\beta$ がLi通過の障害とならないので、Liを容易に吸蔵・放出することができる。

【0034】この効果は、 $\alpha$ の平均短軸粒径が5  $\mu\text{m}$ 以下の微細な粒状組織であれば、層状組織に由来しない組織であっても得ることができる。すなわち、 $\alpha$ と $\beta$ の共晶が層状組織にならなくても、 $\alpha$ と $\beta$ の粒状組織が微細であればよい。

【0035】 $\alpha$ が $\beta$ と層状の共晶組織を形成している場合も、 $\alpha$ の平均短軸粒径（即ち、 $\alpha$ の層厚み）が5  $\mu\text{m}$ の微細な組織であることが好ましい。しかし、前述したように、粒子表面に露出した層状の $\alpha$ の末端から侵入したLiは、 $\beta$ を通らずに $\alpha$ の層内で粒子内部まで進むことができるので、必ずしも上記のように微細でなくてもよい。ただし、層厚みが5  $\mu\text{m}$ 以下と微細な組織である方が、Li通過時の体積変化の抑制も容易となるので、より有利である。

【0036】 $\alpha$ が微細な組織である場合は、恰もその組織全体が $\alpha$ であるような挙動を示し、Li通過に起因する割れが発生しにくくなるが、粒状や柱状の $\beta$ の周囲を $\alpha$ のみで埋めた形態の組織である場合も、 $\alpha$ の短軸粒径が5  $\mu\text{m}$ 以下であれば、同様に割れが発生しにくくなる。

【0037】負極材料の材料系の状態図がわかっている場合、 $\beta$ に属する相の少なくとも一部が初晶となり、かつ残りの $\beta$ に属する相の一部または全部と $\alpha$ に属する層の一部または全部とが共晶組織を形成するような組成を選択し、かつ凝固時の冷却速度を十分に大きくして、初晶の $\beta$ を粒状晶および／または柱状晶として析出させることにより、本発明の負極材料を容易に得ることができる。

【0038】本発明の負極材料の具体例について、Si-Co二元系状態図である図1を参照して説明する。例えば、Co-58%Siの組成を持つ溶融物を冷却すると、液相線温度（約1300°C）に達した時に、初晶として $\text{CoSi}_2$ が析出し始める。この初晶は、冷却速度が大きければ、例えば、図2(a)に示すような粒状晶（アトマイズ法のように冷却速度が全方向の場合）として析出する。温度が固相線温度（1259°C）に達すると、 $\text{CoSi}_2$ とSiの共晶反応が起こり、凝固が完了する。こうして、例えば、図2

(b)に示すように、初晶として析出した孤立した粒状晶の $\text{CoSi}_2$ 相の周囲に $\text{CoSi}_2/\text{Si}$ の層状の共晶組織が存在する材料が得られる。

【0039】この例では、Li吸蔵相である $\alpha$ はSi相であり、 $\beta$ は $\text{CoSi}_2$ 相であるので、 $\beta$ の一部が粒状晶として析出し、その周囲に $\alpha/\beta$ の層状の共晶組織が存在した組織となる。 $\alpha$ が $\beta$ との層状の共晶組織をとることにより、 $\alpha$ の一部は粒子表面に露出しているの、この露出した $\alpha$ からLiが直接吸蔵され、その $\alpha$ の層を伝わってLiが粒子内部まで容易に侵入する。

【0040】冷却速度が十分に高いと、この層状の共晶組織は層の厚みが5  $\mu\text{m}$ 以下と小さい微細組織となり、前述したように、Liの吸蔵に関しては共晶組織の全体が $\alpha$ であるのと実質的に同じことになる。そのため、 $\alpha$ の層が途中で途切れたり、初晶の $\beta$ 粒にぶつかって層内を先に進めなくなっても、Liは隣接する $\alpha$ の層に容易に移って粒子内を移動でき、この移動時に $\beta$ を通過することにより $\beta$ に発生する応力は極めて小さく、 $\beta$ に割れが発生しにくい。従って、 $\beta$ による $\alpha$ の体積変化に対する拘束力がよく機能し、サイクル寿命が向上する。

【0041】ロール急冷法のように一方向に急冷が起こる場合には、図2(c)に示すように、初晶として析出した $\beta$ （ $\text{CoSi}_2$ 相）が柱状晶となる傾向がある。また、冷却条件によっては、図2(d)に示すように、初晶の $\beta$ は柱状晶または粒状晶と柱状晶との混合物となる。いずれの場合も、図2(b)と同様に、 $\alpha$ （Si相）は、初晶の残りの $\beta$ （ $\text{CoSi}_2$ 相）と層状の共晶組織を形成する。

【0042】本発明の負極材料は、図2(b)～(d)に模式的に示した以外の組織をとることもできる。即ち、上記(c)に述べたように、初晶 $\beta$ の周囲の $\alpha$ は、層状ではなく、微細な粒状組織であってもよく、あるいは実質的に $\alpha$ のみからなる組織であってもよい。

【0043】例えば、上記材料を熱処理すると、層が途切れて厚くなり、粒状になる。こうして $\alpha$ が粒状になっても、 $\alpha$ がなお上記の意味で微細（即ち、微細な粒状組織）であれば、本発明の範囲の組織である。さらに $\alpha$ が成長して粗大粒子になると、 $\beta$ による $\alpha$ の体積変化の拘束が効きにくくなる上、 $\alpha$ 間のLiの移動も円滑に進行しにくくなり、サイクル寿命が低下する。

【0044】また、図2(e)に模式的に例示したように、初晶が $\beta$ で、その周囲を $\alpha$ が埋めつくすように析出した組織を持つ（ $\alpha$ が実質的に $\alpha$ のみからなる組織を形成している）合金も本発明の範囲内である。この場合もLiは $\alpha$ に直接侵入して、 $\alpha$ 内を移動でき、その際の体積変化は粒子内に散在する $\beta$ による拘束で抑制される。

【0045】負極材料の材料系の状態図が不明である場合には、凝固組織をSEM等の適当な方法で観察し、かつその組織を構成する各相を適当な微小分析方法で同定することにより、上記(A)～(C)を満たす組織になっていることを確認することができる。

【0046】本発明の負極材料のサイクル寿命が著しく向上する理由は、完全には解明されたわけではないが、次のように考えることができる。主要なLi吸蔵相である $\alpha$ の周囲に、Liを全くまたは少ししか吸蔵しない（従って、Liの吸蔵・放出による体積変化が全くないか、小さい） $\beta$ を配することによって、 $\alpha$ が周囲の $\beta$ による拘束を受け、Liの吸蔵・放出時の $\alpha$ の体積変化が抑制され、この体積変化に起因する割れにより起こる負極材料の微粉化が抑えられる。この作用は、 $\alpha$ と $\beta$ がどのような形で共存していても、ある程度は達成されうる。

【0047】しかし、 $\alpha$ が $\beta$ と接していても、図3に黒丸で模式的に示すように、 $\alpha$ が孤立した粗大な粒状晶として存在している組織では、Liの吸蔵・放出時に起こる $\alpha$ の体積変化がそのまま周囲の $\beta$ に作用し、 $\beta$ に内部応力を発生させる。この $\beta$ の内部応力が $\beta$ の割れを起こし、 $\beta$ による体積変化の拘束力が著しく低減するため、サイクル寿命が低下する。特に、 $\beta$ が金属間化合物のように比較的脆い場合には、 $\beta$ の崩壊を招き、 $\beta$ による体積変化の拘束力が非常に小さくなる。

【0048】図3に示したような組織は、 $\alpha$ が初晶である場合に生成し易い。このように粗大な $\alpha$ が粒子内で孤立していると、 $\alpha$ のほとんどは粒子表面に露出していないので、Liが粒子を出入りするときに $\beta$ 内を通過せざるを得ない。 $\beta$ 内を通過する距離が短い場合を除き、Liの通過に伴い $\beta$ 内に発生した応力により $\beta$ の割れが発生することが多く、サイクル寿命に悪影響を及ぼす。

【0049】これに対し、本発明では、粒子表面に露出している $\alpha$ が多い。 $\alpha$ の端部が粒子表面に露出していると、Liの吸蔵・放出により起こる $\alpha$ の体積変化の一部は、 $\alpha$ の露出した表面から逃げるので、 $\alpha$ の体積変化に起因して発生する $\beta$ の内部応力が低減する。また、表面に露出している $\alpha$ に対しては、 $\beta$ を通過せずに、電解液中のLiが直接 $\alpha$ に侵入して化合し、あるいは $\alpha$ から解離することができるので、上述した $\beta$ をLiが通過することにより起こる $\beta$ の内部応力発生を低減することができる。

【0050】さらに、本発明の負極材料の組織では、 $\alpha$ は層状であるか、微細粒子であるか、微細で連続的につながっており、粒子内の $\alpha$ をLiが容易に移動できる。 $\alpha$ が層状または連続相である組織では、 $\beta$ を全く通らずにLiが $\alpha$ 内を移動でき、Liの吸蔵・放出に伴い内部の $\alpha$ で起こった体積変化も、少なくとも部分的には $\alpha$ を伝わって外部へ逃げるので、 $\beta$ に発生する内部応力は低減する。 $\alpha$ が微細粒状である場合には、前述したように $\beta$ がほとんどLi移動の障害とならないので、全体が $\alpha$ である場合と同様に容易に $\alpha$ 間をLiが移動できる。その際に $\beta$ に発生する応力は非常に小さく、また応力が発生する領域も小さくなるため、この応力に起因する $\beta$ の割れ発生が少なくなり、サイクル寿命低下への影響は小さくなる。

【0051】こうしてLiの吸蔵・放出時に $\beta$ が受ける内部応力が小さくなり、 $\beta$ は割れを起こさずに、 $\alpha$ の体積変化に対する拘束効果を十分に発揮することができるようになる。その結果、 $\alpha$ の体積変化が $\beta$ により十分に拘束され、 $\alpha$ や $\beta$ の割れによる負極材料の微粉化が抑制され、負極材料のサイクル寿命が向上する。

【0052】 $\alpha$ が初晶であると、 $\alpha$ に接して $\beta$ が存在していても、上述したサイクル寿命の向上効果はほとんど得られない。このような組織となる場合を、図4のSi-Ni二元系の状態図で説明する。例えば、Ni-54%Siの組成の溶融物を冷却すると、液相線温度（約1150~1200℃）に達した時に、 $\alpha$ であるSi相の粒状晶が初晶として析出する。温度が低下して固相線温度（993℃）に達すると、包晶反応により $\beta$ のNiSi<sub>2</sub>が初晶のSi粒を包囲する形で析出する。平衡凝固では、この温度で液相が完全になくなるまで包晶反応が起こり、SiとNiSi<sub>2</sub>の2相平衡状態で凝固が完了する。この場合、 $\alpha$ のSi粒の隙間を $\beta$ のNiSi<sub>2</sub>相が埋めた組織となる。しかし、急冷凝固では非平衡凝固となり、包晶反応が完全に終了しないうちに液相の温度が低下し、966℃に達した時点でNiSiとNiSi<sub>2</sub>（いずれも $\beta$ ）の共晶反応が起こる。この場合には、 $\alpha$ のSi粒が $\beta$ のNiSi<sub>2</sub>相で被覆された被覆粒子と、この被覆粒子の隙間を埋めるNiSi/NiSi<sub>2</sub>の共晶とからなる組織を持つ負極材料が生成する。 $\alpha$ のSi相は $\beta$ で完全に包囲されて孤立した粒状晶となり、表面に露出していない。

【0053】図1に示したSi-Co二元系でも、Si含有量がSi/CoSi<sub>2</sub>共晶組成（62.1%）より多くなると、初晶は $\alpha$ であるSi相となる。温度が低下し、1259℃に達すると、Si/CoSi<sub>2</sub>共晶が析出する。従って、得られた組織は図2(b)に示したのと同様であるが、但し孤立した粒状の相が $\beta$ （CoSi<sub>2</sub>相）ではなく $\alpha$ （Si相）である。即ち、 $\beta$ は実質的に全てが $\alpha$ との共晶として存在し、粒状晶または柱状晶を形成していない。この場合には、初晶として析出した粒状または柱状の $\alpha$ の体積変化を $\beta$ が十分に拘束することができないため、サイクル寿命は低下する。但し、Li吸蔵相である $\alpha$ の割合が高くなるため、放電容量は高くなる。

【0054】このように初晶が $\alpha$ で、 $\alpha$ が孤立した相を形成していると、 $\alpha$ の体積変化の拘束が不十分となり、サイクル寿命の改善効果を十分に得ることはできない。本発明の負極材料の組織は、 $\alpha$ と $\beta$ から主になり、 $\beta$ の少なくとも一部が初晶として析出して粒状および／または柱状晶を形成し、この $\beta$ の周囲の少なくとも一部に $\alpha$ が、 $\beta$ との層状組織、微細な粒状組織、または連続組織として存在する。材料が二元系であれば、このような組織を有する負極材料が得られる組成範囲を既知の状態図から容易に予測できる。例えば、Liと化合しうる $\alpha$ 元素がSi、これと金属間化合物または固溶体を形成できる他の元素bがCoである場合、図1に示す状態図となる。こ



の状態図において、Si相 ( $\alpha$ ) と、これと共晶を形成するCo-Si金属間化合物 (本例では $\text{CoSi}_2$ ) の相 ( $\beta$ ) との共晶点 (Si 62.1%) よりSiが少なく、かつ $\beta$ の $\text{CoSi}_2$  (Si 49%) よりSiが多い組成、即ち、Si: 約49~62.1wt% の範囲であると、初晶は $\beta$ である $\text{CoSi}_2$  相となり、共晶点でSi/ $\text{CoSi}_2$  の層状の共晶が析出し、本発明に従った組織を得ることができる。

【0055】一般にこの範囲内でSi含有量が多いほど放電容量は高くなるが、サイクル寿命は低下する傾向がある。Si含有量の好ましい範囲は50~62%である。Si含有量が上限の62.1%を超えると、初晶がSi相になり、サイクル寿命が著しく低下し、実用に耐える負極材料を得ることができない。

【0056】Si-Co二元系では、図1に示すように、 $\alpha$ であるSiと共晶を形成して $\beta$ となるのは金属間化合物の $\text{CoSi}_2$  であるが、 $\alpha$ や他の元素の種類によっては、 $\beta$ は金属間化合物ではなく、他の元素の単体か、或いは $\alpha$ と他の元素とのが固溶体となる場合もある。

【0057】図4に示したSi-Ni二元系材料の場合には、初晶はSiで、包晶反応で $\text{NiSi}$  相を形成するが、Si相がNi相またはNi-Si金属間化合物相と共晶を形成することはない。従って、NiはSiとの二元系材料として本発明の負極材料に使用するのには適していない。しかし、 $\alpha$ がSi以外の元素単独か、またはSiと他の元素から構成される場合、或いは $\alpha$ がSi単独であっても、 $\beta$ がNi以外の他の元素を含有する場合には、Niを使用して $\beta$ が初晶となるような組成を得ることが可能となることもある。

【0058】上述したように二元系状態図の共晶組成を参照して、 $\beta$ の少なくとも一部が初晶となり、 $\alpha$ が残りの $\beta$ の全部または一部との共晶として析出するように組成を選択すると、本発明で規定する組織を持つ負極材料を容易に得ることができる。三元系以上で状態図が既知ではない場合には、二元系状態図の組合わせから組織を類推することができる。いずれにしても、凝固組織の断面をSEMのような手段で観察し、各相をEPMA (X線マイクロアナライザー)、EDX (エネルギー分散型X線分光分析器) 等の微小分析手段で同定することにより、本発明で規定する組織になっているか否かを決定することができる。従って、特に三元系以上の場合には、実験により本発明で規定する組織になるように組成を選択すればよい。

【0059】本発明の負極材料において、主要なLi吸蔵相となる $\alpha$ は、Liと可逆的に化合・解離することができる1または2以上の元素から構成される相の群である。このような元素の例としては、C、Si、Ge、Sn、Pb、P、Al等が挙げられる。 $\alpha$ は、このような1または2以上の元素から構成された少なくとも1種の相からなる。本発明の負極材料の放電容量は、 $\alpha$ を構成する元素のLi吸蔵量と、負極材料中の $\alpha$ の割合に大きく依存する。その意味で、 $\alpha$ を構成する好ましい元素は、Li吸蔵量の

大きいSi、Al、Snであり、特にSiが好ましい。

【0060】 $\alpha$ はLiと可逆的に化合・解離することができる元素のみから本質的になることが好ましいが、他の元素の $\alpha$ への混入は、他の元素の量が微量で、これが $\alpha$ 中に固溶しており、固溶によりその $\alpha$ のLi吸蔵量が大きく阻害されなければ、許容される。

【0061】本発明の負極材料中では $\alpha$ に接して別の相である $\beta$ が存在し、この $\beta$ が充放電時のLiの吸蔵・放出に伴う $\alpha$ の体積変化を拘束して負極材料の微粉化を抑制し、サイクル寿命を改善する。 $\beta$ は、 $\alpha$ を構成する1以上の元素aと、周期表の2族元素、遷移元素、および13族~15族元素から選ばれたa以外の1以上の元素b (他の元素ともいう) との金属間化合物、固溶体、または元素bの単体から構成される1種以上の相の群である。

【0062】 $\beta$ が $\alpha$ を構成する1以上の元素aと他の元素bとの金属間化合物または固溶体であると、 $\alpha$ と $\beta$ との剥離が起こりにくくなることがあり、 $\beta$ の拘束効果をより強力に発揮させることができる点で好ましい。しかし、 $\beta$ が元素bの単体であっても、本発明の目的は十分に達成される。また、 $\beta$ は、 $\alpha$ を構成する1以上の元素aと他の元素bとの金属間化合物に、さらに別の他の元素b' を固溶させたものであってもよい。

【0063】 $\beta$ を構成する他の元素bを次に例示する：  
2族(IIA族) 元素：Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra；  
遷移元素：Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、ランタノイド (La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu)、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、アクチノイド (Ac、Th、Pa、U、Np、Pu、Am、Cm、Bk、Cf、Es、Fm、Md、No、Lr)；  
13族(IIIB族) 元素：B、Al、Ga、In、Tl；  
14族(IVB族) 元素：C、Si、Ge、Sn、Pb；  
15族(VB族) 元素：P。

【0064】上記元素のうち好ましいのは、2族元素ではBe、Mg；遷移元素では、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、および希土類元素 (特にNd等のランタノイド)；13族元素ではB、Al；14族元素ではC、Si、Ge、Sn、Pb；15族元素ではPである。Niは、前述したように、Siとの二元系では本発明で規定する組織を持った負極材料を与えないが、 $\alpha$ が他の元素であるか、 $\alpha$ がSiであっても第3元素を添加することにより、本発明で $\beta$ を構成する元素として使用することができる。

【0065】上述した組織を有する本発明の非水電解質二次電池用負極材料は、 $\beta$ の少なくとも一部が初晶となり、かつ残りの $\beta$ と $\alpha$ が共晶として析出するように選択した所定組成の溶融原料を、冷却速度100 °C/sec以上の急冷凝固により凝固させる工程を含む方法 (以下、急冷凝固法という) により製造することが好ましい。冷却速度が100 °C/sec以上である急冷凝固とすることにより、初晶の $\beta$ が粗大化せず、しかもその後析出する $\alpha$ と $\beta$

の共晶組織が緻密化して、層間の幅が狭い微細な層状組織となる。それにより、 $\alpha$ と $\beta$ との接触面積が大きく、Li吸蔵・放出時の $\alpha$ の体積変化が $\beta$ により効果的に抑制され、かつLiが $\beta$ を通過する時の $\beta$ の内部応力発生が小さく、サイクル寿命の改善効果が大きくなる。冷却速度が100 °C/secより遅いと、組織が粗大になるため、 $\alpha$ の体積変化に対する拘束が不十分となり、 $\beta$ の内部応力発生も大きくなって、サイクル寿命が低下する。但し、放電容量の低下はほとんどない。

【0066】このような急冷凝固が可能な凝固方法としては、アトマイズ法（液体アトマイズ法とガスアトマイズを含む）、ロール急冷法（単ロール急冷法、双ロール急冷法を含む）、回転電極法等が挙げられる。なかでも、量産性に優れ、しかも充填性に優れた球形粉末が得られるガスアトマイズ法が特に好ましい。

【0067】前述したように、凝固方法によって負極材料の組織形態が異なることがある。例えば、ロール急冷法では凝固物はフレーク状となり、冷却が1方向に起こり易いので、一般に初晶の $\beta$ が柱状晶または粒状晶／柱状晶の混合物として析出する傾向がある。一方、ガスアトマイズ法や回転電極法のように、球形粉末状に凝固する場合には、全方向に冷却が起こり、初晶の $\beta$ は孤立した粒状に析出し易い。いずれの場合も、初晶の後で $\alpha$ が $\beta$ との共晶組織を形成すれば、この共晶組織が初晶の $\beta$ の周囲を包囲し、かつ $\alpha$ の少なくとも一部は表面に露出する。

【0068】非水電解質二次電池の負極は、後述するように、負極材料の粉末を結着剤で結合することにより一般に製造される。従って、必要に応じて、凝固物を粉碎して、粉末化し、負極材料として用いる。粉末の粒径は特に制限されるものではないが、通常は平均粒径で0.1～50 $\mu$ mの範囲が好ましく、より好ましくは0.5～35 $\mu$ mである。

【0069】本発明の負極材料は、凝固或いは凝固・粉碎したままの状態でも使用できるが、必要に応じて熱処理を行ってもよい。急冷凝固法で得た負極材料には格子歪みが残存している場合があり、熱処理によりこの歪みを除去すると、サイクル寿命が向上する場合があるからである。

【0070】この熱処理時に、 $\alpha$ と $\beta$ との共晶組織が変化し、細長い粒状から最終的には球状に変化する。しかし、熱処理が $\alpha$ の粗大化を生じない限り、熱処理後の共晶組織は、初晶として析出した $\beta$ に比べてなお微細であり、SEM等で容易に判別できる。熱処理組織であっても、 $\alpha$ がなお微細（平均短軸粒径が5 $\mu$ m以下）の範囲にとどまる限り、本発明の目的を十分に達成することができる。従って、 $\alpha$ は、 $\alpha$ / $\beta$ の共晶組織の熱処理により得られた微細な粒状組織であってもよい。

【0071】この時の熱処理温度が高すぎると、結晶粒の成長が甚だしく、凝固時に得られた、 $\alpha$ と $\beta$ との共晶

組織が完全に失われ、 $\alpha$ が孤立した粗大な粒状相にまで成長することがある。それにより、サイクル寿命は著しく低下する。従って、熱処理中のこのような組織の変化を防ぐため、熱処理温度は、負極材料の固相線温度より100 °C以上低い温度、好ましくは200 °C以上低い温度、とする。熱処理時間は0.5～48時間の範囲が好ましく、熱処理雰囲気は非酸化性雰囲気（真空、不活性ガス雰囲気等）が好ましい。

【0072】本発明の負極材料から、例えば、次に説明するようにして非水電解質二次電池用負極を製造することができる。まず、負極材料の粉末に、適当な結着剤とその溶媒を、必要に応じて導電性向上のために適当な導電粉と一緒に混合する。この混合物を、ホモジナイザー、ガラスビーズ等を適宜用いて充分に攪拌し、スラリー状にする。このスラリーを圧延銅箔、銅電析銅箔などの電極基板（集電体）に、ドクターブレード等を用いて塗布し、乾燥した後、ロール圧延等で圧密化させ、必要であれば適当な大きさに切断して、負極が製造される。

【0073】結着剤としては、PVDF（ポリフッ化ビニリデン）、PMMA（ポリメチルメタクリレート）、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）等の非水溶性の樹脂、並びにCMC（カルボキシメチルセルロース）、PVA（ポリビニルアルコール）などの水溶性樹脂が例示される。溶媒としては、結着剤に応じて、NMP（N-メチルピロリドン）、DMF（ジメチルホルムアミド）等の有機溶媒、または水を使用する。

【0074】導電粉としては、炭素材料（例、カーボンブラック、黒鉛）および金属（例、Ni）のいずれも使用できるが、好ましいのは炭素材料である。炭素材料は、その層間にLiイオンを吸蔵することができるので、導電性に加えて、負極の容量にも寄与することができ、また保液性にも富んでいる。

【0075】負極に炭素材料を配合する場合、本発明の負極材料に対して5質量%以上、80質量%以下の量で炭素材料を使用することが好ましい。この量が5質量%未満では十分な導電性を付与することができず、80質量%を超えると負極の容量が低下する。より好ましい配合量は20質量%以上、50質量%以下である。

【0076】この負極を用いて、非水電解質二次電池を作製する。非水電解質二次電池の代表例はリチウムイオン二次電池であり、本発明に係る負極材料および負極は、リチウムイオン二次電池の負極材料および負極として好適である。但し、理論的には、他の非水電解質二次電池にも適用できる。

【0077】非水電解質二次電池は、基本構造として、負極、正極、セパレーター、非水系の電解質を含んでいる。負極は本発明の負極材料から製造したものを使用するが、他の正極、セパレーター、電解質については特に制限されず、従来より公知のもの、或いは今後開発される材料を適当に使用すればよい。非水電解質二次電池の

形状も特に制限されず、円筒型、角形、コイン型、シール型等何れの形でよい。

【0078】リチウムイオン二次電池とする場合、正極は、Li含有遷移金属化合物を正極活物質とするものが好ましい。Li含有遷移金属化合物の例は、 $\text{LiM}_{1-x}\text{M}'_x\text{O}_2$  または  $\text{LiM}_x\text{M}'_{1-x}\text{O}_4$  (式中、 $0 \leq x, Y \leq 1$ 、MとM'はそれぞれBa、Co、Ni、Mn、Cr、Ti、V、Fe、Zn、Al、In、Sn、Sc、Yの少なくとも1種)で示される化合物である。但し、遷移金属カルコゲン化合物；バナジウム酸化合物およびそのLi化合物；ニオブ酸化合物およびそのLi化合物；有機導電性物質を用いた共役系ポリマー；シェブレル相化合物；活性炭、活性炭素繊維等といった、他の正極材料を用いることも可能である。

【0079】リチウムイオン二次電池の電解質は、一般に支持電解質のリチウム塩を有機溶媒に溶解させた非水系電解質である。リチウム塩としては、例えば、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCH}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$  等が例示され、1種もしくは2種以上を使用することができる。

【0080】有機溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの炭酸エステル類が好ましい。但し、カルボン酸エステル、エーテルをはじめとする他の各種の有機溶媒も使用可能である。

【0081】セパレーターは、正極・負極の間に設置した絶縁体としての役割を果たす他、電解質の保持にも大きく寄与する。通常は、ポリプロピレン、ポリエチレン、またはその両者の混合布、ガラスフィルターなどの多孔体が一般に使用される。

【0082】

【実施例】(実施例1)表1に示す組成の負極材料の球形粉末を、次に述べるようにして、ガスアトマイズ法により作製した。

【0083】所定組成の原料をAr雰囲気中で高周波溶解して溶湯を形成し、この溶湯をタンディッシュに注湯後、タンディッシュの底部に設けた細孔を通して溶湯細流を形成し、この溶湯細流に高圧のArガスを噴霧して、粉末化した。冷却速度は、同じ条件で凝固させたAl-4%Cu合金のデンドライトの二次アーム間の距離の測定から  $10^3 \sim 10^4$  °C/secであり、 $100$  °C/secより十分に速い冷却速度であった。熱処理は行わなかった。

【0084】得られた負極材料の粉末の断面のSEM(走査型電子顕微鏡)による観察と各相のEPMAによる分析によって、組織の形態、初晶(粗大な粒状の相を初晶と判定)、 $\alpha$ を構成する元素、および $\beta$ の種類と $\alpha$ との共晶(層状組織形成)の有無を決定した。その結果を表1に示す。

【0085】負極性能を評価するため、各負極材料の粉

末を $63\mu\text{m}$ の篩で分級して得た、平均粒径 $30\mu\text{m}$ の粉末を用いて、次のようにして負極を作製した。比較のために、従来の炭素材(石油系ピッチをメソフェーズ化、炭化、および黒鉛化して得た、上記と同じ平均粒径の黒鉛粉末)を用いて、同様に負極を作製した。

【0086】負極を作製するため、負極材料の粉末に結着剤としてポリフッ化ビニリデンを粉末重量の10質量%、溶媒のN-メチルピロリドンと同じく10質量%、導電材としての炭素材(アセチレンブラック)の粉末を同じく10質量%の量で加え、混練して均一なスラリーとした。このスラリーを $30\mu\text{m}$ 厚の電解銅箔に塗布し、乾燥させ、ロール圧延して圧密化させた後、直径 $13\text{mm}$ のポンチを用いて打ち抜き、得られた円板部材を負極として用いた。銅箔上の負極材料層の厚みは約 $100\mu\text{m}$ であった。

【0087】上記負極の単極での性能を、対極、参照極にLi金属を用いた、いわゆる3極式セルを用いて評価した。電解液にはエチレンカーボネートとジメトキシエタンの1:1混合溶媒中に、支持電解質の $\text{LiPF}_6$ を $1\text{M}$ 濃度で溶解させた溶液を使用した。測定は $25^\circ\text{C}$ で行い、グローブボックスのように不活性雰囲気を維持できる装置を用いて、雰囲気露点が $-70^\circ\text{C}$ 程度である条件で充電と放電を実施した。

【0088】充放電条件:

(1) 温度 $25^\circ\text{C}$

(2) 充電  $1/10\text{C}$ で $0\text{V}$ (vs 参照極)まで

放電  $1/10\text{C}$ で $2\text{V}$ (vs 参照極)まで

(充電-放電)を1サイクルとし、計400サイクル。

【0089】1サイクル目の放電容量を測定して、その負極材料を用いた負極の放電容量とし、400サイクル目の放電容量を測定して、次式より容量維持率を算出し、サイクル寿命の目安とした:

容量維持率 =  $(400\text{サイクル目の放電容量}) / (1\text{サイクル目の放電容量}) \times 100(\%)$

こうして求めた放電容量と容量維持率の結果も表1に一緒に示す。

【0090】表1の組織( $\alpha$ の形態)の欄において、「共晶」とは、 $\beta$ が初晶であって、 $\alpha$ は $\beta$ の一部と層状の共晶を形成し、従って $\alpha$ の一部が粒子表面に露出している組織であることを意味する。一方、「粒状」とは、初晶が $\alpha$ であって、 $\alpha$ は図3に示すような孤立した粗大な粒状として析出している組織であることを意味する。また、「粒状+共晶」は、 $\alpha$ の一部が初晶として粗大な粒状で析出し、残りは層状の共晶組織中に存在する組織であることを意味する。

【0091】表1のNo.1のCo-58Si合金粉末の断面ミクロ組織写真を図5(a)に示す。この写真で黒く見える部分が $\alpha$ 、白っぽく見える部分が $\beta$ である。 $\beta$ が初晶として粒状に析出し、その初晶の隙間に $\alpha$ と $\beta$ の層状構造の共晶が析出していることがわかる。この共晶の層状構造

は、層間隔が5  $\mu\text{m}$ よりはるかに小さい微細な組織であるので、この共晶中を $\alpha$ は、恰も全体が $\alpha$ からなる組織の場合と同様に、 $\beta$ による妨害を受けずに容易に通過することができ、通過時に $\beta$ に発生する応力も小さくてすむ。表1に「共晶」として示した残りの合金の粉末も、これと同様の組織を有している。

【0092】表1の $\alpha$ の欄において、例えば「Si, Sn」または「Si, Al」とあるのは、「Si相とSn相（またはAl相）の共存」を意味する。、「Si-P」または「Si-Ge」とあるのは、PまたはGeの一部がSiに固溶してい

\* る、即ち、「Si-P（またはGe）固溶体相または固溶体相」とSi相とP相（またはGe相）の混在」を意味する。

【0093】また、表1の $\beta$ の欄は、三元系以上の負極材料については、1種類の $\beta$ だけを示し、その他の $\beta$ については省略した。三元系以上の負極材料の場合、表示した $\beta$ 以外にも、他の $\beta$ が存在する可能性があるが、このような他の $\beta$ の存在は、本発明の效果に著しい影響を及ぼすものではない。

【0094】

\*10 【表1】

No.	組成 <sup>1)</sup>	組織 <sup>2)</sup> ( $\alpha$ の形態)	$\alpha$	$\beta$	初晶	放電容量 (mAh/cc)	400 サイクル 容量維持率 (%)	備考
1	Co-58Si	共晶	Si	CoSi <sub>2</sub>	$\beta$	1196	94	本発明例
2	Co-62Si	共晶	Si	CoSi <sub>2</sub>	$\beta$	1620	92	本発明例
3	Co-68Si	粒状	Si	CoSi <sub>2</sub>	$\alpha$	2003	20	比較例
4	V-60Si	共晶	Si	VSi <sub>2</sub>	$\beta$	1012	94	本発明例
5	Ti-61Si	共晶	Si	TiSi <sub>2</sub>	$\beta$	1023	94	本発明例
6	Mn-52Si	共晶	Si	MnSi <sub>1.5-2</sub>	$\beta$	502	97	本発明例
7	Cr-60Si	共晶	Si	CrSi <sub>2</sub>	$\beta$	1050	94	本発明例
8	W-30Si	共晶	Si	WSi <sub>2</sub>	$\beta$	498	97	本発明例
9	Fe-60Si	共晶	Si	FeSi <sub>2</sub>	$\beta$	1181	94	本発明例
10	Mg-52Si	共晶	Si	Mg <sub>2</sub> Si	$\beta$	1000	93	本発明例
11	Nd-35Si-0.5B	共晶	Si	NdSi <sub>2</sub> 等	$\beta$	860	93	本発明例
12	Ni-54Si	粒状	Si	NiSi <sub>3</sub> + NiSi	$\alpha$	890	48	比較例
13	Cu-24Si	粒状+共晶	Si	CuSi <sub>2</sub>	$\alpha$	724	55	比較例
14	Co-56Si-1Sn	共晶	Si, Sn	CoSi <sub>2</sub> 等	$\beta$	988	94	本発明例
15	Ti-58Si-1Al	共晶	Si, Al	TiSi <sub>2</sub> 等	$\beta$	766	96	本発明例
16	V-57Si-1P	共晶	Si-P	VSi <sub>2</sub> 等	$\beta$	810	95	本発明例
17	Co-55Si-3Ge	共晶	Si-Ge	CoSi <sub>2</sub> 等	$\beta$	1004	95	本発明例
18	Ti-45Si- 15Ge-1Zn	共晶	Si-Ge	TiSi <sub>2</sub> 等	$\beta$	837	96	本発明例
19	Co-86Sn	共晶	Sn	CoSn <sub>2</sub>	$\beta$	600	97	本発明例
20	Co-82Al	共晶	Al	Al <sub>3</sub> Co <sub>2</sub>	$\beta$	981	93	本発明例
21	Co-2Fe-57Si	共晶	Si	CoSi <sub>2</sub> 等	$\beta$	903	92	本発明例
22	Ti-1Zn-59Si	共晶	Si	TiSi <sub>2</sub> 等	$\beta$	801	93	本発明例
23	Be-13Si	共晶	Si	Be <sup>3)</sup>	$\beta$	862	94	本発明例
24	Ni-53Si-1Al	粒状	Si, Al	NiSi <sub>2</sub> 等	$\alpha$	720	55	比較例
25	Ni-50Si-15Sn	粒状	Si, Sn	NiSi <sub>2</sub> 等	$\alpha$	1020	35	比較例
26	Si	—	Si	—	—	5990	5	本発明例
27	炭素材電極	—	—	—	—	450	70	従来例

(注) <sup>1)</sup> 例えば、No. 1 は、Co : 42wt%、Si : 58wt%の合金を表す。

<sup>2)</sup> 共晶は、 $\alpha$ が $\beta$ の一部と共晶を形成していることを意味する。

<sup>3)</sup> BeのSi固溶量はごく微量であるので単体と見なした。

表1からわかるように、本発明の負極材料は、従来の炭素材に比べて、放電容量および容量維持率とも著しく高くなる。400 サイクル後の容量維持率は、炭素材の70%に比べて、本発明の負極材料ではいずれも90%を超え、しかも放電容量は、場合により炭素材の2~3倍またはそれ以上の高さとなる。しかし、 $\alpha$ が初晶となり、粗大な粒状形態で存在する組織を持つ比較例の負極材料では、放電容量は高いものの、400 サイクルでの容量維持率が20~55%と、炭素材料の70%より著しく低くなる。また、Si単相の負極材料は、容量は極めて高いものの、

400サイクルでの容量維持率はわずか5%とすぎない。

【0095】(実施例2) Co42% - Si58%の同じ組成の負極材料を、単ロール急冷法（単ロール法）、回転電極法および鑄造法（鑄型に溶湯を鑄込む）でそれぞれ製造した。これらの各方法における溶湯の凝固速度を実施例1と同様にして測定したところ、次の通りであった。

【0096】

単ロール法： 10<sup>3</sup>~10<sup>5</sup> °C/sec

回転電極法： 10<sup>3</sup> °C/sec

鑄造法： 30 °C/sec

単ロール急冷法および鑄造法による材料は不活性ガス雰囲気下でボールミルにより粉碎し、実施例1と同様に分級して、いずれも平均粒径が約30 $\mu$ mの粉末とした。得られた粉末状の負極材料について、実施例1と同様にミクロ組織観察と負極性能の試験を行った。結果を、同じ＊

組成: Co-58Si

No	製法	$\alpha$	$\beta$	初晶	初晶 $\beta$ の形態	$\alpha$ の形態	放電容量 (mAh/cc)	400サイクル 容量維持率 (%)	備考
1	ガスアトマイズ法	Si	CoSi <sub>2</sub>	$\beta$	粒状	共晶	1196	94	本発明例
2	単ロール急冷法	Si	CoSi <sub>2</sub>	$\beta$	柱状	共晶	1192	94	本発明例
3	回転電極法	Si	CoSi <sub>2</sub>	$\beta$	粒状	共晶	1190	94	本発明例
4	鑄造法	Si	CoSi <sub>2</sub>	$\beta$	粗大板状	粗大共晶	1193	36	比較例

鑄造法で作製した合金は、ミクロ組織を観察すると、Li吸蔵相( $\alpha$ )であるSi相が非常に粗大な板状であって(Si相の平均短軸径は約100 $\mu$ m)、平均粒径約30 $\mu$ mの粉碎粒子には、Si相を全く含まないものや、Si相のみからなる粒子が多数存在した。そのため、放電容量が高いものの、Si相の体積変化に対する $\beta$ (CoSi<sub>2</sub>相)による拘束が不十分となって、容量維持率は低くなった。

【0098】これに対し、本発明例では、凝固法がガスアトマイズ法、単ロール急冷法および回転電極法のいずれであっても、 $\alpha$ のSi相は $\beta$ のCoSi<sub>2</sub>相と層状の共晶組織を形成し、 $\alpha$ の層の厚み(短軸粒径)の平均は、ガスアトマイズ法で0.1~2 $\mu$ m程度、単ロール急冷法では0.1~2 $\mu$ m程度、回転電極法では0.1~3 $\mu$ m程度と、いずれも微細であり、表2に示すように非常に高い容量維持率を得ることができた。

【0099】初晶として析出した $\beta$ のCoSi<sub>2</sub>相は、球形粉末が得られるガスアトマイズ法と回転電極法では粒状晶であったが、1方向に冷却されるに単ロール急冷法では柱状晶であった。回転電極法で得られた粉末は、図5(a)に示したガスアトマイズ粉末と同様のミクロ組織を※

組成: Co-58Si

No	熱処理温度 (℃)	組織 <sup>a)</sup> ( $\alpha$ の形態)	$\alpha$	$\alpha$ の平均短軸粒径 ( $\mu$ m)	$\beta$ 初晶	放電容量 (mAh/cc)	400サイクル 容量維持率 (%)	備考
1	なし	共晶(層状)	Si	2	CoSi <sub>2</sub>	1196	94	本発明例
2	200	共晶(層状)	Si	2	CoSi <sub>2</sub>	1210	95	本発明例
3	500	共晶(層状)	Si	3	CoSi <sub>2</sub>	1215	95	本発明例
4	1100	部分粒状化	Si	5	CoSi <sub>2</sub>	1216	94	本発明例
5	1200	粒状化	Si	8	CoSi <sub>2</sub>	1210	40	比較例

表3からわかるように、熱処理によりサイクル寿命がさらにいくらか向上する場合がある。熱処理温度が固相線温度の1259℃より100℃以上低い本発明例では、熱処理後の負極材料のミクロ組織は、熱処理前の $\alpha/\beta$ の層状組織を少なくとも部分的に保持しており、90%以上の容量維持率を示した。但し、熱処理温度が高めになると、サイクル寿命の改善効果は小さくなる。

＊組成の実施例1(Arガスアトマイズ法)での結果と一緒に表2にまとめて示す。

【0097】

【表2】

※有していたが、ガスアトマイズ法よりやや組織が大きめであった。単ロール急冷法で得られた合金の粉碎前の断面ミクロ組織写真を、図5(b)に示す。白っぽく見える初晶の $\beta$ の柱状晶の間の黒いスジの部分が、 $\alpha/\beta$ の共晶相であり、この写真からはわからないが、これを拡大すると非常に微細な層状構造であることがわかる。

【0100】(実施例3)Arガスアトマイズ法で製造した実施例1のNo.1の負極材料(Co42%-Si58%)を、アルゴンガス雰囲気中にて表3に示す温度で10時間熱処理した。この負極材料の固相線温度は、図1に示すように1259℃である。熱処理後の負極材料のミクロ組織観察と負極性能の試験を実施例1と同様に実施した。また、各負極材料の $\alpha$ の短軸粒径をSEMを用いて観測し、平均短軸粒径を求めた。これらの結果を表3にまとめて示す。なお、表3において、「部分粒状化」とは、 $\alpha$ (Si)の層が熱処理による結晶成長で一部分断されて粒状になっていることを意味し、「粒状」とは、層状構造が完全に粒状構造に変化したことを意味する。

【0101】

【表3】

【0102】熱処理温度が(固相線温度-100℃)より高くなった比較例では、熱処理中のSi相の成長が著しく、 $\beta$ との層状組織となっていた $\alpha$ のSi相が粒状の孤立した相となったため、容量維持率が著しく低下し、放電容量もわずかに低くなった。

【0103】

50 【発明の効果】本発明により、従来の炭素材からなる負

極材料に比べて放電容量が非常に高く、かつ400 サイクル後の放電容量の維持率で示されるサイクル寿命が90%以上と著しく向上した、高性能の非水電解質二次電池用負極材料が提供される。従って、本発明は、リチウムイオン二次電池を始めとする各種非水電解質二次電池の性能向上に寄与するものと期待される。

【図面の簡単な説明】

【図1】 Si-Co二元系状態図を示す。

【図2】 図2 (a) は $\beta$ が粒状初晶として析出した時点で\*

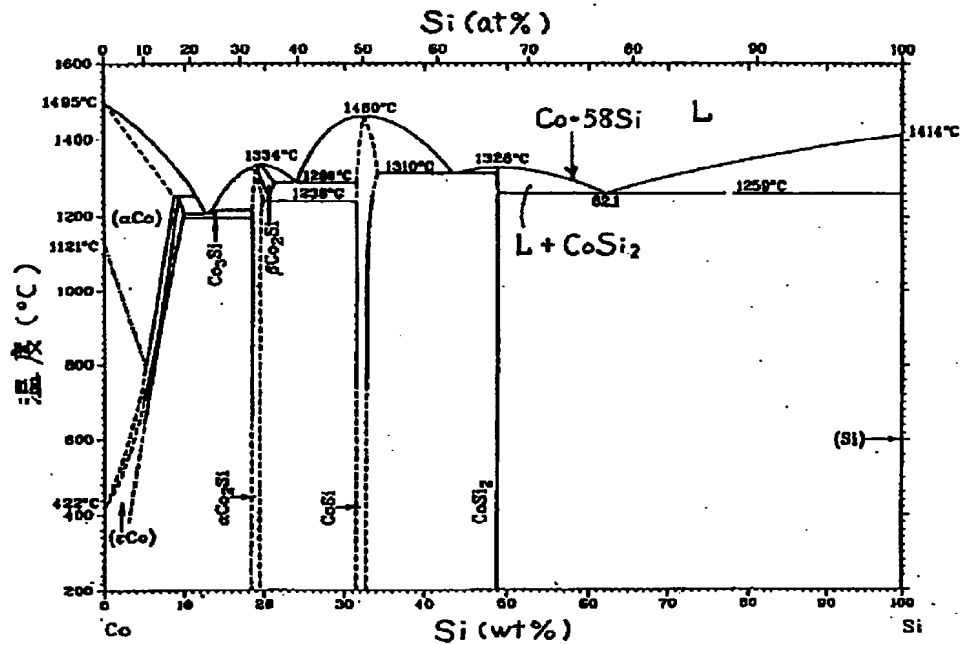
\*の組織を示す模式図、図2 (b)~(d) は、初晶 $\beta$ が異なる形態をとり、 $\alpha$ が $\beta$ と層状組織を形成した、本発明に係る負極材料の組織を示す模式図である。

【図3】  $\alpha$ が初晶として孤立した粒状で析出した組織を示す模式図である。

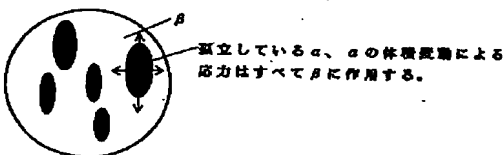
【図4】 Si-Ni二元系状態図を示す。

【図5】 図5 (a) および(b) はそれぞれ本発明に係る負極材料の組織写真である。

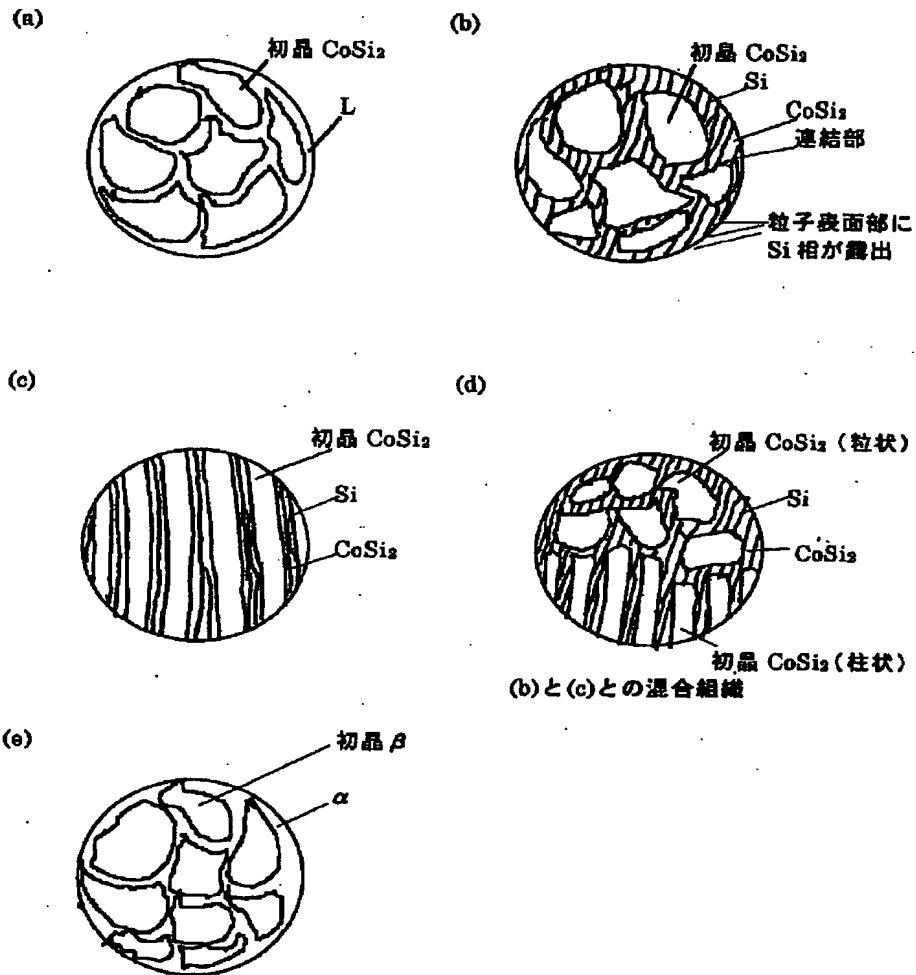
【図1】



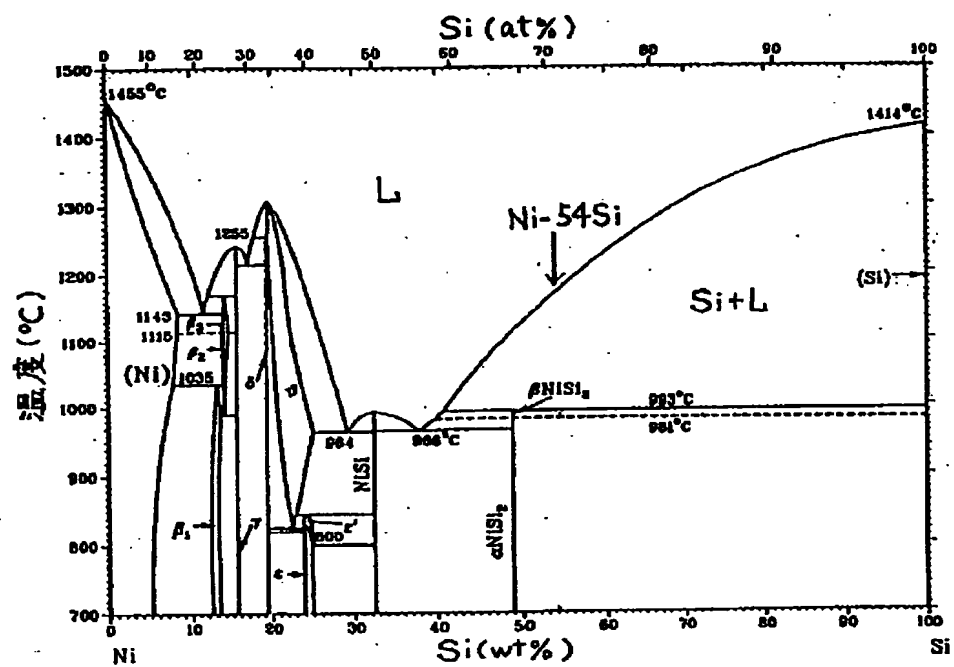
【図3】



【図2】

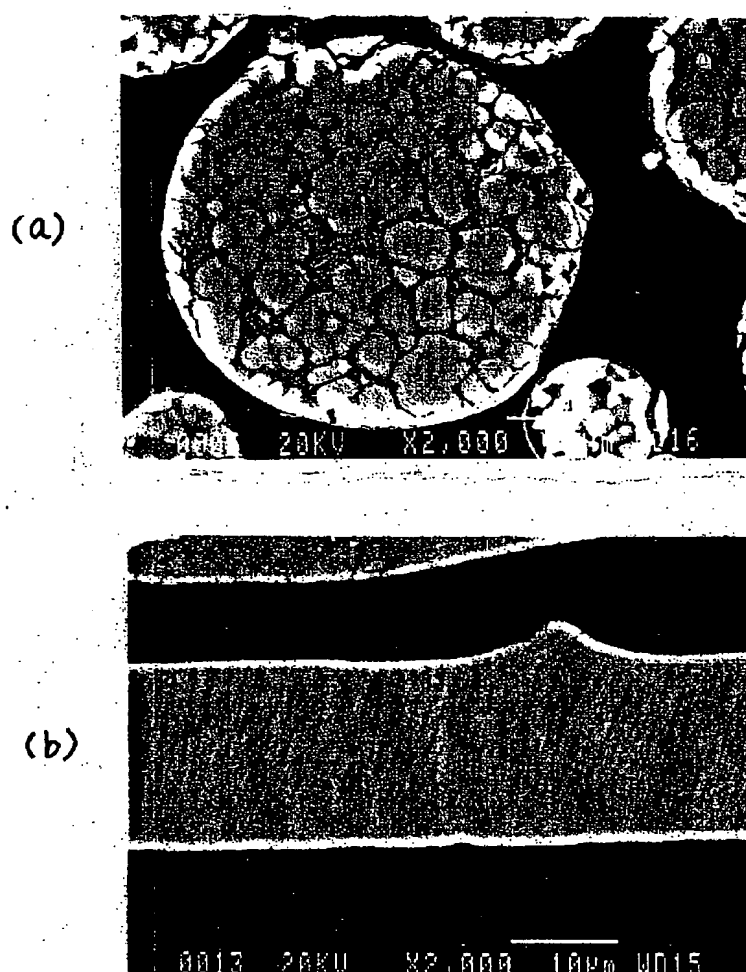


【図4】





【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 楠宜 教之  
兵庫県尼崎市扶桑町1番8号 住友金属工業株式会社エレクトロニクス技術研究所内

(72)発明者 山本 祐義  
兵庫県尼崎市扶桑町1番8号 住友金属工業株式会社エレクトロニクス技術研究所内

(72)発明者 小比賀 基治  
兵庫県尼崎市扶桑町1番8号 住友金属工業株式会社エレクトロニクス技術研究所内

(72)発明者 米村 光治  
兵庫県尼崎市扶桑町1番8号 住友金属工業株式会社エレクトロニクス技術研究所内

(72)発明者 新田 芳明  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

(72)発明者 島村 治成  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

F ターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL11 AM03  
AM04 AM05 AM07 CJ02 CJ28  
DJ17 HJ13 HJ14  
5H050 AA07 AA08 BA17 CA08 CB11  
EA24 GA00 GA02 GA17 HA14  
HA20